

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

27. 10. 2004

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

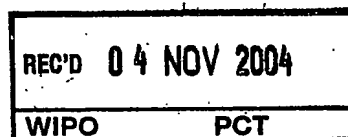
103 44 975.2

**Anmeldetag:**

27. September 2003

**Anmelder/Inhaber:**Rhein Chemie Rheinau GmbH,  
68219 Mannheim/DE; BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,  
51368 Leverkusen/DE.**Bezeichnung:**Mikrogele in nicht-vernetzbaren organischen  
Medien**IPC:**

C 08 L, C 08 J, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 21. Oktober 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag**Kahle**

## MIKROGELE IN NICHT-VERNETZBAREN ORGANISCHEN MEDIEN

### PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein nicht-vernetzbares organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas aufweist, und mindestens ein Mikrogel (B).
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie aufweisen.
- 15 3. Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abweichung der Durchmesser eines einzelnen Primärpartikels des Mikrogels (B), definiert als
- $$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$
- 20 worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und d1 > d2 ist, weniger als 250 % beträgt.
- 25 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 500 nm aufweisen.
- 30 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile von mindestens etwa 70 Gew.-% aufweisen.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80 aufweisen.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) Glastemperaturen von  $-100^{\circ}\text{C}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

5

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) ein vernetztes Mikrogel ist, dass nicht durch energiereiche Strahlung vernetzt ist.

10

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) eine Breite des Glasübergangsbereichs von größer als etwa  $5^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

15

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrogele (B) durch Emulsionspolymerisation erhältlich sind.

20

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) auf Kautschuk basiert.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) auf Homopolymeren oder statistischen Copolymeren basiert.

25

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel (B) durch funktionelle, gegenüber  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen reaktive Gruppen modifiziert ist.

30

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, worin das nicht-vernetzbare Medium (A) mindestens eine Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Lösemitteln, gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Polyetherölen, Esterölen, Polyetheresterölen, Phosphorsäureestern, siliciumhaltigen Ölen und Halogenkohlenwasserstoffen besteht.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, die 0,5 bis 90 Gew.-% des Mikrogels (B), bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung enthält.

5

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 99,5 Gew.-% des nicht-vernetzbaren organischen Mediums (A) enthält.

10 17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Füllstoffe und Additive enthält.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle (Rührwerkskugelmühle) oder einer Dreiwalze hergestellt worden ist.

15

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Viskosität von 2 mPas bis zu 5000000 mPas bei einer Drehzahl von  $5 \text{ s}^{-1}$ , bestimmt mit einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018, bei  $20^\circ\text{C}$  aufweist.

20

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrogel (B) einen Quellungsindex in Toluol bei  $23^\circ\text{C}$  von 1 bis 15 besitzt.

25

21. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Einarbeitung in thermoplastische Kunststoffe, Kautschuke oder thermoplastische Elastomere.

30 22. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren.

23. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Kautschuken.

24. Verwendung nach Anspruch 22 zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden thermoplastischen Elastomeren.

5 25. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als oder zur Herstellung von Schmierstoffen, Formkörpern oder Beschichtungen.

10 26. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 24 als oder zur Herstellung von Schmierfetten oder modifizierten Schmierölen.

27. Verwendung der Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als Additiv für Kunststoffe, Kautschuke, Beschichtungsmittel oder Schmiermittel.

15

28. Kunststoffe, Kautschuke, Beschichtungsmittel oder Schmiermittel, enthaltend die Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 20.

20 29. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A) und (B) gemeinsam der Behandlung mit einem Homogenisator, einer Perlmühle oder einer Dreiwalze unterworfen werden.

## MIKROGELE IN NICHT-VERNETZBAREN ORGANISCHEN MEDIEN

### BESCHREIBUNG

5 Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die ein spezifisches nicht-  
vernetzbares Medium und mindestens ein Mikrogel aufweist, Verfahren zu ihrer  
Herstellung, Verwendungen der Zusammensetzungen, und daraus hergestellte  
Mikrogel-enthaltende Polymere, Kautschuke, Schmierstoffe, Beschichtungen etc.

Es ist bekannt, Kautschukgele, auch modifizierte Kautschukgele, in  
10 Abmischungen mit verschiedensten Kautschuken einzusetzen, um beispielsweise  
den Rollwiderstand bei der Herstellung von Kfz-Reifen zu verbessern (siehe z. B.  
DE 42 20 563, GB-PS 10 78 400 EP 405 216 und EP 854 171). Hierbei werden  
die Kautschukgele immer in feste Matrices eingearbeitet.

Bekannt ist auch, Druckfarbepigmente in dafür geeigneten flüssigen  
15 Medien fein verteilt einzuarbeiten, um letztendlich Druckfarben herzustellen (siehe  
z. B. EP 0 953 615 A2, EP 0 953 615 A3). Hierbei werden Teilchengrößen von bis  
hinab zu 100 nm erreicht.

Für die Dispergierung können verschiedene Dispergierapparate wie  
Perlmühle, Dreiwalze oder Homogenisator verwendet werden. Die Verwendung  
20 von Homogenisatoren sowie deren Funktionsweise ist beschrieben im Marketing  
Bulletin der Fa. APV Homogeniser Group – „High-pressure homogenisers  
processes, product and applications“ von William D. Pandolfe und Peder  
Baekgaard, hauptsächlich für die Homogenisierung von Emulsionen.

Nicht beschrieben in den genannten Dokumenten wird der Einsatz von  
25 Kautschukgelen als Feststoffkomponente in Mischungen mit flüssigen organischen  
Medien mit dem Ziel, feinstverteilte Kautschukgeldispersionen mit  
Teilchendurchmessern deutlich unter einem  $\mu\text{m}$  herzustellen sowie deren  
Homogenisierung mittels eines Homogenisators.

In Chinese Journal of Polymer Science, Band 20, Nr. 2, (2002), 93 – 98,  
30 werden durch energiereiche Strahlung vollständig vernetzte Mikrogele und ihre  
Verwendung zur Erhöhung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen beschrieben. Bei  
der Herstellung spezieller Epoxyharzzusammensetzungen tritt intermediär eine  
Mischung aus einem strahlenvernetzten carboxylendgestoppten Nitril-Butadien-

Mikrogel und dem Diglycidylether von Bisphenol A, einem vernetzbaren organischen Medium, auf. Weitere flüssige Mikrogel-enthaltende Zusammensetzungen werden nicht beschrieben.

5 Ähnlich offenbart die US 20030088036 A1 verstärkte wärmehärtende Harzzusammensetzungen, bei deren Herstellung ebenfalls strahlenvernetzte Mikrogelpartikel mit wärmehärtenden Prepolymeren vermischt werden (s. a. EP 1262510 A1).

10 Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden nun, dass es möglich ist, Mikrogele in flüssigen organischen Medien bestimmter Viskosität beispielsweise mit einem Homogenisator fein zu verteilen. Die Zerteilung der Mikrogele in dem organischen Medium bis in den Primärpartikelbereich ist beispielsweise eine Voraussetzung, um die Nanoeigenschaften der Mikrogele in jedweden Verwendungen, beispielsweise bei der Einarbeitung in Kunststoffen, nutzbar zu machen. Die erfindungsgemäßen, flüssigen, die speziellen Mikrogele enthaltenden  
15 Zusammensetzungen können eine Vielzahl neuer Anwendungen von Mikrogelen erschließen, die mit den Mikrogelen selbst bislang nicht zugänglich waren.

So können zum Beispiel in einer Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen, Zusammensetzungen aufgrund der erzielbaren feinen Verteilungen beispielsweise in Kunststoffe eingearbeitet werden, wodurch völlig  
20 neue Eigenschaften erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen können auf einer Vielzahl von Gebieten Anwendung finden, wie z. B. in elastomeren PU-Systemen (Kaltgießsysteme und Heißgießsysteme), in Beschichtungsmitteln oder als Schmierstoffadditive. In den erfindungsgemäßen Mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen bilden an sich  
25 unverträgliche Materialien eine homogene Verteilung, die auch bei längerer Lagerung (6 Monate) stabil bleibt.

P. Pötschke et al., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50 (11) (1997) 787 zeigen, dass bei unverträglichen Materialien wie z. B. p-Phenylendiamin-Derivat als dispergierte Phase und TPU als umgebender Phase keine Domänen kleiner  
30 als 1,5 µm realisiert werden können. Es ist überraschend, dass mit den Mikrogelen der vorliegenden Erfindung derartig kleine dispergierte Phasen erreicht werden.

Es wurden Mikrogel-haltige Zusammensetzungen gefunden, für die unterschiedlichstes rheologisches Verhalten festgestellt wurde. In geeigneten Mikrogel-haltigen Zusammensetzungen wurde überraschenderweise eine sehr

starke Strukturviskosität oder Thixotropie, aber auch den Newton'schen Flüssigkeiten ähnliches Fließverhalten gefunden. Dies kann genutzt werden, um neben anderen Eigenschaften das Fließverhalten von beliebigen flüssigen Zusammensetzungen durch Mikrogele gezielt zu steuern. Überraschenderweise wurde in aus den erfindungsgemäßen Mikrogel-haltigen Zusammensetzungen hergestellten Kunststoffen eine verbesserte Weiterreißfestigkeit festgestellt.

Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Zusammensetzung bereit, enthaltend mindestens ein nicht-vernetzbares organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas aufweist, und mindestens ein Mikrogel (B).

Bevorzugt ist die Viskosität des organischen Mediums weniger als 200 mPas, noch bevorzugter weniger als 100 mPas bei 120°C.

Die Viskosität des vernetzbaren, organischen Mediums (A) wird bei einer Drehzahl von 5 s<sup>-1</sup> einem Kegel-Platte-Meßsystem nach DIN 53018, bei 120°C bestimmt.

#### Mikrogele (B)

Das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendete Mikrogel (B) ist ein vernetztes Mikrogel. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich nicht um ein durch energiereiche Strahlung vernetztes Mikrogel. Energiereiche Strahlung meint hier zweckmäßig elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von weniger als 0,1 µm. Die Verwendung von durch energiereiche Strahlung vernetzten Mikrogelen, wie beispielsweise in Chinese Journal of Polymer Science, Band 20, Nr. 2, (2002), 93 – 98, beschrieben, ist nachteilig, da durch energiereiche Strahlung vernetzte Mikrogele in industriellem Maßstab praktisch nicht hergestellt werden können. Außerdem gehen mit der Verwendung energiereicher Strahlung aus radioaktiven Strahlungsquellen wie radioaktivem Kobalt schwerwiegende Sicherheitsprobleme einher. Da es sich weiterhin bei den strahlenvernetzten Mikrogelen in der Regel um vollständig strahlenvernetzte Mikrogele handelt, ist die Moduländerung, bei Einarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beispielsweise in Kunststoffe, von der Matrixphase zur dispergierten Phase unmittelbar. Hierdurch kann es bei schlagartiger Beanspruchung zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase kommen, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. der unter Verwendung der

erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Mikrogel-enthaltenden Kunststoffe beeinträchtigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Primärpartikel des Mikrogels (B) eine annähernd kugelförmige Geometrie auf. Als  
5 Primärpartikel werden nach DIN 53206:1992-08 die durch geeignete physikalische Verfahren (Elektronenmikroskop), als Individuen erkennbare, in der kohärenten Phase dispergierten Mikrogelteilchen bezeichnet (Vgl. z. B. Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998). Eine „annähernd kugelförmige“  
10 Geometrie bedeutet, dass die dispergierten Primärpartikel der Mikrogele bei der Ansicht der Zusammensetzung beispielsweise mit einem Elektronenmikroskop erkennbar im wesentlichen eine kreisförmige Fläche abbilden. Da die Mikrogele bei der Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ihre Form bzw. Morphologie im wesentlichen nicht verändern, gelten die vorstehenden und nachstehenden Ausführungen in gleicher Weise auch für die mit der  
15 erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhaltenen mikrogel-enthaltenden Zusammensetzungen, wie z. B. Kunststoffe, Beschichtungsmittel, Schmierstoffe oder dergleichen.

In den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Primärpartikeln des Mikrogels (B) beträgt die Abweichung der Durchmesser eines  
20 einzelnen Primärpartikels, definiert als

$$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$

worin d1 und d2 zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und  
25 d1 > d2 ist, bevorzugt weniger als 250 %, bevorzugter weniger als 100 %, noch bevorzugter weniger als 50 %.

Bevorzugt weisen mindestens 80 %, bevorzugter mindestens 90 %, noch bevorzugter mindestens 95% der Primärpartikel des Mikrogels eine Abweichung der Durchmesser, definiert als

$$[(d1 - d2) / d1] \times 100,$$

worin  $d_1$  und  $d_2$  zwei beliebige Durchmesser des Primärpartikels sind und  $d_1 > d_2$  ist, von weniger als 250 %, bevorzugt weniger als 100 %, noch bevorzugter weniger als 50 % auf.

Die vorstehend erwähnte Abweichung der Durchmesser der einzelnen

- 5 Partikel wird nach folgendem Verfahren bestimmt. Zunächst wird wie in den Beispielen beschrieben ein Dünnschnitt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt. Dann wird eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme bei einer Vergrößerung von beispielsweise 10 000fach oder 200 000fach hergestellt. In einer Fläche von 833,7 x 828,8 nm wird an 10 Mikrogel-Primärpartikeln der größte und der kleinste Durchmesser als  $d_1$  und  $d_2$  bestimmt. Liegt die Abweichung bei allen 10 Mikrogel-Primärpartikeln jeweils unter 250 %, bevorzugter unter 100 %, noch bevorzugter unter 50 %, so weisen die Mikrogel-Primärpartikeln das oben definierte Merkmal der Abweichung auf.

- 15 Liegt in der Zusammensetzung die Konzentration der Mikrogele so hoch, dass eine starke Überlagerung der sichtbaren Mikrogel-Primärpartikel erfolgt, kann die Auswertbarkeit durch vorheriges, geeignetes Verdünnen der Messprobe verbessert werden.

- In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Primärpartikel des Mikrogeles (B) bevorzugt einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 5 bis 500 nm, bevorzugter von 20 bis 400 nm, noch bevorzugter von 30 bis 300 nm auf (Durchmesserangaben nach DIN 53206). Da sich die Morphologie der Mikrogele bei der Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im wesentlichen nicht verändert, entspricht der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel im wesentlichen dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser der dispergierten Primärpartikel, in den mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhaltenen Weiterverarbeitungsprodukten, wie Mikrogel-enthaltenden Kunststoffen, Schmierstoffen, Beschichtungen etc. Dies stellt einen besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dar. Den Abnehmern können gewissermaßen maßgeschneiderte flüssige, lagerstabile Mikrogeelformulierungen zur Verfügung gestellt werden, die eine definierte Morphologie der Mikrogele aufweisen und die der Abnehmer leicht in den gewünschten Anwendungen weiterverarbeiten kann. Eine vorherige aufwändige Dispergierung,

Homogenisierung oder gar Herstellung der Mikrogele ist nicht mehr erforderlich, weshalb zu erwarten ist, dass derartige Mikrogele auch Anwendung auf Gebieten finden werden, auf denen ihre Anwendung bisher als zu aufwändig erschien.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C unlösliche Anteile (Gelgehalt) von mindestens etwa 70 Gew.-%, bevorzugter mindestens etwa 80 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens etwa 90 Gew.-% auf.

Der in Toluol unlösliche Anteil wird dabei in Toluol bei 23° bestimmt. Hierbei werden 250 mg des Mikrogels in 20 ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln bei 23°C gequollen. Nach Zentrifugation mit 20.000 Upm wird der unlösliche Anteil abgetrennt und getrocknet. Der Gelgehalt ergibt sich aus der Differenz der Einwaage und des getrockneten Rückstands und wird in Prozent angegeben.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig in Toluol bei 23°C einen Quellungsindex von weniger als etwa 80, bevorzugter von weniger als 60 noch bevorzugter von weniger als 40 auf. So können die Quellungsindizes der Mikrogele ( $Q_i$ ) besonders bevorzugt zwischen 1 – 15 und 1-10 liegen. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des in Toluol bei 23° für 24 Stunden gequollenen lösungsmittelhaltigen Mikrogels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Mikrogels berechnet:

$Q_i = \text{Naßgewicht des Mikrogels} / \text{Trockengewicht des Mikrogels}.$

Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man genauer 250 mg des Mikrogels in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Mikrogele (B) zweckmäßig Glasktemperaturen  $T_g$  von -100°C bis +100°C, bevorzugter von -80°C bis +80 °C auf.

Weiterhin weisen die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzten Mikrogele (B) bevorzugt eine Breite des Glasübergangs von größer als 5 °C, bevorzugt größer als 10°C, bevorzugter größer als 20 °C auf. Mikrogele, die eine solche Breite des Glasübergangs aufweisen, sind in der Regel – im

Gegensatz zu vollständig homogen strahlenvernetzten Mikrogelen – nicht vollständig homogen vernetzt. Dies führt dazu, dass die Moduländerung von der Matrixphase zur dispergierten Phase in den aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise hergestellten Mikrogel-enthaltenden

- 5 Kunststoff-Zusammensetzungen nicht unmittelbar ist. Hierdurch kommt es bei schlagartiger Beanspruchung dieser Zusammensetzungen nicht zu Abreißeffekten zwischen Matrix und dispergierter Phase, wodurch die mechanischen Eigenschaften, das Quellverhalten und die Spannungsrisskorrosion etc. vorteilhaft beeinflusst werden.

- 10 Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und der Breite des Glasübergangs ( $\Delta T_g$ ) der Mikrogele erfolgt durch Differentialthermoanalyse (DTA, engl. Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)) unter folgenden Bedingungen:

Für die Bestimmung von  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden zwei Abkühl-/Aufheiz-Zyklen durchgeführt.

- 15  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden im zweiten Aufheiz-Zyklus bestimmt. Für die Bestimmungen werden 10 - 12 mg des ausgewählten Mikrogels in einem DSC-Probenbehälter (Standard-Aluminium-Pfanne) von Perkin-Elmer eingesetzt. Der erste DSC-Zyklus wird durchgeführt, indem die Probe zuerst mit flüssigem Stickstoff auf  $-100^\circ\text{C}$  abgekühlt und dann mit einer Geschwindigkeit von 20K/min auf  $+150^\circ\text{C}$  aufgeheizt wird. Der zweite DSC-Zyklus wird durch sofortige

- 20 Abkühlung der Probe begonnen, sobald eine Probentemperatur von  $+150^\circ\text{C}$  erreicht ist. Die Abkühlung erfolgt mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 320 K/min. Im zweiten Aufheizzyklus wird die Probe wie im ersten Zyklus noch einmal auf  $+150^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit im zweiten Zyklus ist erneut 20K/min.  $T_g$  und  $\Delta T_g$  werden graphisch an der DSC-Kurve des zweiten

- 25 Aufheizvorgangs bestimmt. Für diesen Zweck werden an die DSC-Kurve drei Geraden angelegt. Die 1. Gerade wird am Kurventeil der DSC-Kurve unterhalb  $T_g$ , die 2. Gerade an dem durch  $T_g$  verlaufenden Kurvenast mit Wendepunkt und die 3. Gerade an dem Kurvenast der DSC-Kurve oberhalb  $T_g$  angelegt. Auf diese Weise werden drei Geraden mit zwei Schnittpunkten erhalten. Beide Schnittpunkte  
30 sind jeweils durch eine charakteristische Temperatur gekennzeichnet. Die Glasktemperatur  $T_g$  erhält man als Mittelwert dieser beiden Temperaturen und die Breite des Glasübergangs  $\Delta T_g$  erhält man aus der Differenz der beiden Temperaturen.

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen, bevorzugt nicht durch energiereiche Strahlen vernetzten Mikrogele können an sich in bekannter Weise hergestellt werden (s. zum Beispiel EP-A- 405 216, EP-A- 854171, DE-A 4220563, GB-PS 1078400, DE 197 01 489.5, DE 197 01 488.7, DE 198 34 804.5, DE 198 34 803.7, DE 198 34 802.9, DE 199 29 347.3, DE 199 39 865.8, DE 199 42 620.1, DE 199 42 614.7, DE 100 21 070.8, DE 100 38 488.9, DE 100 39 749.2, DE 100 52 287.4, DE 100 56 311.2 und DE 100 61 174.5). In den Patent(anmeldungen) EP-A 405 216, DE-A 4220563 sowie in GB-PS 1078400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NBR-Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beansprucht. In DE 197 01 489.5 wird die Verwendung von nachträglich modifizierten Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken wie NR, SBR und BR beschrieben.

Unter Mikrogelen werden zweckmäßig Kautschukpartikel verstanden, die insbesondere durch Vernetzung folgender Kautschuke erhalten werden:

- |    |        |   |
|----|--------|---|
| 15 | BR:    | Polybutadien,   |
|    | ABR:   | Butadien/Acrylsäure-C1-4Alkylestercopolymere,   |
|    | IR:    | Polyisopren,  |
|    | SBR:   | Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 5-50 Gewichtsprozent,                |
| 20 | X-SBR: | carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymerisate  |
|    | FKM:   | Fluorkautschuk,   |
|    | ACM:   | Acrylatkautschuk,   |
|    | NBR:   | Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozent, |
| 25 | X-NBR: | carboxlierte Nitrilkautschuke   |
|    | CR:    | Polychloropren  |
|    | IIR:   | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5-10 Gewichtsprozent,                             |
|    | BIIR:  | bromierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von  |
| 30 |        | 0,1-10 Gewichtsprozent,   |
|    | CIIR:  | chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,                     |
|    | HNBR:  | teil- und vollhydrierte Nitrilkautschuke  |
|    | EPDM:  | Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,   |

EAM: Ethylen/Acrylatcopolymere,  
EVM: Ethylen/Vinylacetatcopolymere

CO und

ECO: Epichlorhydrinkautschuke,

5 Q: Silikonkautschuke,

AU: Polyesterurethanpolymerisate,

EU: Polyetherurethanpolymerisate

ENR: Epoxydierter Naturkautschuk oder Mischungen davon.

Die Herstellung der unvernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte erfolgt

10 zweckmäßig durch folgende Methoden:

1. Emulsionspolymerisation

2. Lösungspolymerisation von Kautschuken, die über Variante 1 nicht  
zugänglich sind,

3. Außerdem können natürlich vorkommende Latices wie z. B.

15 Naturkautschuklatex eingesetzt werden.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind die verwendeten  
Mikrogele (B) bevorzugt solche, die durch Emulsionspolymerisation und  
Vernetzung erhältlich sind.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Mikrogele durch

20 Emulsionspolymerisation werden beispielsweise folgende, radikalisch  
polymerisierbare Monomere eingesetzt: Butadien, Styrol, Acrylnitril, Isopren, Ester  
der Acryl- und Methacrylsäure. Tetrafluorethylen, Vinylidenfluor,  
Hexafluorpropen, 2-Chlorbutadien, 2,3-Dichlorbutadien sowie

doppelbindungshaltige Carbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure,  
25 Maleinsäure, Itakonsäure etc., doppelbindungshaltige Hydroxyverbindungen wie z.  
B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat,  
Aminfunktionalisierte (Meth)acrylate, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Allyl-  
Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundäre Amino-(meth)-  
acrylsäureester wie 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-

30 Butylaminoethylmethacrylamid etc. Die Vernetzung des Kautschukgels kann direkt  
während der Emulsionspolymerisation, wie durch Copolymerisation mit vernetzend  
wirkenden multifunktionellen Verbindungen oder durch anschließende Vernetzung  
wie untenstehend beschrieben erreicht werden. Bevorzugte multifunktionelle  
Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4

copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylmaleimid, 2,4-Toluylenbis(maleimid) und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in

- 5 Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2- bis 4-wertigen C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub> Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethyleneinheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyestern aus aliphatischen Di- und
- 10 Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure, und/oder Itaconsäure.

- Die Vernetzung zu Kautschuk-Mikrogelen während der Emulsionspolymerisation kann auch durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation mit hohen internen Umsätzen erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht auch in der
- 15 Durchführung der Emulsionspolymerisation in Abwesenheit von Reglern.

- Für die Vernetzung der unvernetzten oder der schwach vernetzten Mikrogel-Ausgangsprodukte im Anschluß an die Emulsionspolymerisation setzt man am besten die Latices ein, die bei der Emulsionspolymerisation erhalten werden. Prinzipiell kann diese Methode auch bei nichtwässrigen
- 20 Polymerdispersionen angewandt werden, die auf andere Weise wie z. B. durch Umlösung zugänglich sind. Auch Naturkautschuklatices können auf diese Weise vernetzt werden.

- Geeignete, vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroper-oxid, Dibenzoyl-peroxid, Bis-(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid, t-Butylperbenzoat sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril und Azo-bis-cyclohexannitril sowie Di- und
- 25 Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoethan, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptotriazin und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke wie Mercapto-terminierte Umsetzungsprodukte von Bis-Chlorethylformal mit Natriumpolysulfid.
- 30

Die optimale Temperatur zur Durchführung der Nachvernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 180 °C gegebenenfalls unter erhöhtem

Druck durchgeführt werden (siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seite 848). Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

- Die Vernetzung C=C-Doppelbindungen enthaltender Kautschuke zu Mikrogelen kann auch in Dispersion bzw. Emulsion bei gleichzeitiger, partieller, ggf. vollständiger, Hydrierung der C=C- Doppelbindung durch Hydrazin wie in US 5,302,696 oder US 5,442,009 beschrieben oder ggf. andere Hydrierungsmitteln, beispielsweise Organometallhydridkomplexe erfolgen.

- 10 Vor, während oder nach der Nachvernetzung kann ggf. eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

Bei dem erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Herstellungsverfahren ohne Anwendung energiereicher Strahlung werden stets nicht vollständig homogen vernetzte Mikrogele erhalten, die die oben beschriebenen Vorteile aufweisen können.

- 15 Auch Kautschuke, die durch Lösungspolymerisation hergestellt werden, können als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Mikrogele dienen. In diesen Fällen geht man von den Lösungen dieser Kautschuke in geeigneten organischen Lösungen aus.

- 20 Man stellt die gewünschten Größen der Mikrogele dadurch her, daß man die Kautschuklösung in einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser gegebenenfalls unter Zugabe geeigneter oberflächenaktiver Hilfsmitteln wie z. B. Tensiden mittels geeigneter Aggregate mischt, so daß eine Dispersion des Kautschuks im geeigneten Teilchengrößenbereich erhalten wird. Für die Vernetzung der dispergierten Lösungskautschuke geht man wie zuvor für die
- 25 nachträgliche Vernetzung von Emulsionspolymerisaten beschriebenen, vor. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Verbindungen, wobei man das für die Herstellung der Dispersion eingesetzte Lösungsmittel gegebenenfalls vor der Vernetzung z. B. destillativ entfernen kann.

- 30 Als Mikrogele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können sowohl nicht-modifizierte Mikrogele, die im wesentlichen keine reaktiven Gruppen insbesondere an der Oberfläche aufweisen als auch, modifizierte, mit funktionellen Gruppen, insbesondere an der Oberfläche modifizierte Mikrogele verwendet werden. Letztere können durch chemische Umsetzung der bereits vernetzten Mikrogele mit gegenüber C=C-Doppelbindungen reaktiven Chemikalien

hergestellt werden. Diese reaktiven Chemikalien sind insbesondere solche Verbindungen, mit deren Hilfe polare Gruppen wie z. B. Aldehyd-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Nitril- etc. sowie schwefelhaltige Gruppen, wie z. B. Mercapto-, Dithiocarbamat-, Polysulfid-, Xanthogenat-, Thiobenzthiazol- und/oder

5 Dithiophosphorsäuregruppen und/oder ungesättigte Dicarbonsäuregruppen an die Mikrogele chemisch gebunden werden können. Dies trifft auch auf N,N'-m-Phenylendiamin zu. Ziel der Mikrogelmodifizierung ist die Verbesserung der Mikrogelverträglichkeit, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung der späteren Matrix, in die das Mikrogel eingearbeitet ist, oder die  
10 erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Einarbeitung in eine Matrix verwendet wird, um eine gute Verteilbarkeit bei der Herstellung sowie eine gute Ankopplung zu erreichen.

Besonders bevorzugte Methoden der Modifizierung sind die Pfropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren sowie die Umsetzung mit  
15 niedermolekularen Agentien.

Für die Pfropfung der Mikrogele mit funktionellen Monomeren geht man zweckmäßigerweise von der wässrigen Mikrogeldispersion aus, die man mit polaren Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Hydroxyethyl-(meth)-acrylat, Hydroxypropyl-(meth)-acrylat, Hydroxybutyl-(meth)-acrylat,  
20 Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Acrolein, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Allyl-Harnstoff und N-Allyl-Thioharnstoff sowie sekundären Amino-(meth)-acrylsäureester wie

2-tert-Butylaminoethylmethacrylat und 2-tert-Butylaminoethylmethacrylamid unter den Bedingungen einer radikalischen Emulsionspolymerisation umsetzt. Auf diese  
25 Weise werden Mikrogele mit einer Kern/Schale-Morphologie erhalten, wobei die Schale eine hohe Verträglichkeit mit der Matrix aufweisen soll. Es ist wünschenswert, daß das im Modifikationsschritt verwendete Monomer möglichst quantitativ auf das unmodifizierte Mikrogel aufpfropft. Zweckmäßigerweise werden die funktionellen Monomere vor der vollständigen Vernetzung der Mikrogele  
30 hinzudosiert.

Prinzipiell denkbar ist auch eine Pfropfung der Mikrogele in nichtwässrigen Systemen, wobei auf diese Weise auch eine Modifikation mit Monomeren durch ionische Polymerisationsmethoden möglich wird.

Für eine Oberflächenmodifikation der Mikrogele mit niedermolekularen Agentien kommen insbesondere folgende Reagentien in Frage: elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff und/oder Alkylpolymercaptanen, wie 1,2-Dimercaptoethan oder 1,6-Dimercaptohexan, desweiteren Dialkyl- und

5 Dialkylaryldithiocarbamat, wie den Alkalisalzen von Dimethyldithiocarbamat und/oder Dibenzoyldithiocarbamat, ferner Alkyl- und Arylxanthogenaten, wie Kaliummethylxanthogenat und Natrium-isopropylxanthogenat sowie die Umsetzung mit den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Dibutyldithiophosphorsäure und Dioctyldithiophosphorsäure sowie Dodecyldithiophosphorsäure. Die genannten  
10 Reaktionen können vorteilhafterweise auch in Gegenwart von Schwefel durchgeführt werden, wobei der Schwefel unter Bildung polysulfidischer Bindungen mit eingebaut wird. Zur Addition dieser Verbindung können Radikalstarter wie organische und anorganische Peroxide und/oder Azoinitiatoren, zugesetzt werden.

15 Auch eine Modifikation doppelbindungshaltiger Mikrogele wie z. B. durch Ozonolyse sowie durch Halogenierung mit Chlor, Brom und Jod kommen infrage. Auch eine weitere Umsetzung modifizierter Mikrogele wie z. B. die Herstellung hydroxylgruppenmodifizierter Mikrogele aus epoxidierten Mikrogelen wird als chemische Modifikation von Mikrogelen verstanden.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mikrogele durch Hydroxyl-Gruppen insbesondere auch an der Oberfläche davon modifiziert. Der Hydroxylgruppengehalt der Mikrogele wird durch Umsetzung mit Acetanhydrid und Titration der hierbei frei werdenden Essigsäure mit KOH nach DIN 53240 als Hydroxyl-Zahl mit der Dimension mg KOH/g Polymer bestimmt. Die Hydroxylzahl  
25 der Mikrogele liegt bevorzugt zwischen 0,1-100, noch bevorzugter zwischen 0,5-50 mg KOH/g Polymer.

Die Menge des eingesetzten Modifizierungsmittels richtet sich nach dessen Wirksamkeit und den im Einzelfall gestellten Anforderungen und liegt im Bereich von 0,05 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an  
30 eingesetztem Kautschuk-Mikrogel, besonders bevorzugt sind 0,5-10 Gewichtsprozent bezogen auf Gesamtmenge an Kautschukgel.

Die Modifizierungsreaktionen können bei Temperaturen von 0-180 °C, bevorzugt 20-95 °C, ggf. unter Druck von 1-30 bar, durchgeführt werden. Die Modifizierungen können an Kautschuk-Mikrogelen in Substanz oder in Form ihrer

Dispersion vorgenommen werden, wobei beim letzten Fall inerte organische Lösungsmittel oder auch Wasser als Reaktionsmedium verwendet werden können. Besonders bevorzugt wird die Modifizierung in wäßriger Dispersion des vernetzten Kautschuks durchgeführt.

- 5 Die Verwendung von unmodifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die zur Einarbeitung in unpolare Kautschuke oder unpolare thermoplastische Werkstoffen verwendet werden, wie zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen und Blockcopolymeren auf Basis von Styrol, Butadien, Isopren (SBR, SIR) und hydrierten Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SEBS), und üblichen TPE-Os und TPE-Vs etc.

- 10 Die Verwendung von modifizierten Mikrogelen ist insbesondere bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, die zur Einarbeitung in polare Kautschuke oder polare thermoplastische Werkstoffe (A) verwendet werden, wie zum Beispiel PA, TPE-A, PU, TPE-U, PC, PET, PBT, POM, PMMA, 15 PVC, ABS, PTFE, PVDF, etc.

- Der mittlere Durchmesser der hergestellten Mikrogele kann mit hoher Genauigkeit beispielsweise auf 0,1 Mikrometer (100 nm)  $\pm$  0,01 Mikrometer (10 nm) eingestellt werden, so dass beispielsweise eine Teilchengrößenverteilung erreicht wird, bei der mindestens 75 % aller Mikrogel-Partikel zwischen 0,095 20 Mikrometer und 0,105 Mikrometer groß sind. Andere mittlere Durchmesser der Mikrogele insbesondere im Bereich zwischen 5 bis 500 nm lassen sich mit gleicher Genauigkeit (mindestens Gew.-75 % aller Teilchen liegen um das Maximum der integrierten Korngrößenverteilungskurve (bestimmt durch Lichtstreuung) in einem Bereich von  $\pm$  10 % oberhalb und unterhalb des Maximums) herstellen und 25 einsetzen. Dadurch kann die Morphologie der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung dispergierten Mikrogele praktisch „punktgenau“ eingestellt und damit die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowie der daraus beispielsweise hergestellten Kunststoffe eingestellt werden.

- Die Aufarbeitung der so hergestellten Mikrogele kann beispielsweise durch 30 Eindampfen, Koagulation, durch Cokoagulation mit einem weiteren Latexpolymer, durch Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2187146) oder durch Sprühtrocknung erfolgen. Bei der Aufarbeitung durch Sprühtrocknung können handelsübliche auch Fließhilfen wie beispielsweise CaCO<sub>3</sub> oder Kieselsäure zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung basiert das Mikrogel (B) auf Kautschuk.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist das Mikrogel (B) durch funktionelle, gegenüber C=C-  
5 Doppelbindungen reaktive Gruppen modifiziert.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Mikrogel (B) einen Quellungsindex in Toluol bei 23 °C von 1 bis 15 auf.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine Viskosität von 2 mPas bis zu 5000000 mPas, bevorzugter 50 mPas bis zu 3000000 mPas  
10 bei einer Drehzahl von  $5 \text{ s}^{-1}$  in einem Kegelplattenviskosimeter nach DIN 53018 bei 20°C auf.

#### Organisches nicht-vernetzbares Medium (A)

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein  
15 organisches Medium (A), welches bei einer Temperatur von 120°C eine Viskosität von weniger als 1000 mPas, bevorzugt 200 mPas noch bevorzugter 100 mPas aufweist.

Ein solches Medium ist bei Raumtemperatur (20°C) flüssig bis fest.

Organisches Medium im Sinne der Erfindung bedeutet, dass das Medium  
20 mindestens ein Kohlenstoffatom enthält.

Unter nicht-vernetzbaren Medien im Sinne der Erfindung werden insbesondere solche Medien verstanden, die keine über Heteroatome-enthaltende funktionelle Gruppen oder C=C-Gruppen vernetzbare Gruppen enthalten, wie insbesondere übliche Monomere oder Prepolymere, die in üblicher Weise  
25 radikalisch, mit UV-Strahlen, thermisch und/oder unter Zusatz von Vernetzungsmitteln (z. B. Polyisocyanat) etc. unter Bildung von Oligomeren oder Polymeren in üblicher Weise vernetzt bzw. polymerisiert werden. Nicht-vernetzbaren Medien sind insbesondere auch Lösemittel, insbesondere solche nach DIN 55 945.

30 Bevorzugt handelt es sich bei dem nicht vernetzbaren Medium (A) um bei Raumtemperatur (20°C) flüssige, nicht vernetzbaren Medien, insbesondere um Kohlenwasserstoffe (geradkettige, verzweigte, cyclische, gesättigte, ungesättigte und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 200 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch ein oder mehrere Substituenten ausgewählt aus Halogenen,

wie Chlor, Fluor, Hydroxy, Oxo, Amino, Carboxy, Carbonyl, Aceto, Amido substituiert sein können), synthetische Kohlenwasserstoffe, Polyetheröle, Esteröle, Phosphorsäureester, Siliciumhaltige Öle und Halogenkohlenwasserstoffe bzw. Halogenkohlenstoffe (s. z. B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,

5 Verlag Chemie Weinheim, Band 20, (1981) 457 ff, 504, 507ff, 517/518, 524).

Diese nicht vernetzbaren Medien (A) zeichnen sich insbesondere durch Viskositäten von 2 bis 1500 mm<sup>2</sup>/s (cSt) bei 40°C aus.

Bevorzugt handelt es sich bei dem nicht vernetzbaren Medium (A) um bei Raumtemperatur (20°C) flüssige, nicht vernetzbaren Medien, insbesondere um

10 Lösemittel nach DIN 55 945 wie Xylol, Solvent Naphtha, Methylethylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid.

Die synthetischen Kohlenwasserstoffe werden gewonnen durch Polymerisation von Olefinen, Kondensation von Olefinen oder Chlorparaffinen mit Aromaten oder dechlorierende Kondensation von Chlorparaffinen. Beispiele sind für die Polymerisatöle die Ethylen-Polymere, die Propylen-Polymere, die Polybutene, die Polymere höherer Olefine, die Alkylaromaten. Die Ethylen-Polymere haben Molekulargewichte zwischen 400 und 2000 g/mol. Die Polybutene besitzen Molekulargewichte zwischen 300 und 1500 g/mol.

20 Bei den Polyetherölen unterscheidet man aliphatische Polyetheröle, Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylen- und Polypropylenglykole, deren Mischpolymerisate, ihre Mono- und Diether sowie Esterether und Diester, Tetrahydrofuran-Polymeröle, Perfluorpolyalkylether und Polyphenylether. Perfluorpolyalkylether haben Molmassen von 1000 – 10000 g/mol. Die aliphatischen Polyetheröle weisen Viskositäten von 8 bis 19 500 mm<sup>2</sup>/s bei 38°C auf.

Polyphenylether werden durch Kondensation von Alkaliphenolaten mit Halogenbenzolen hergestellt. Auch der Diphenylether und seine Alkylderivate finden Anwendung.

30 Beispiele für die Esteröle sind die Alkylester der Adipinsäure, das Bis-(2-ethylhexyl)-sebacat und das Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-sebacat oder -adipat. Eine weitere Klasse bildet die fluorhaltigen Esteröle. Bei Phosphorsäureestern unterscheidet man Triaryl-, Trialkyl- und Alkylarylphosphate. Beispiele sind Tri-(2-ethylhexyl)-phosphat und Bis-(2-ethylhexyl)-phenyl-phosphat.

Siliciumhaltige Öle sind die Silikonöle (Polymere der Alkyl- und Arylsiloxanreihe) und die Kieselsäureester.

Zu den Halogenkohlenwasserstoffen bzw. Halogenkohlenstoffen gehören chlorierte Paraffine, wie Chlortrifluorethylenpolymeröle und Hexafluorbenzol.

- 5 (Nicht-reaktive) Lösemittel nach DIN 55 945 sind Hexan, Siedegrenzbenzine, Testbenzine, Xylol, Solvent Naphtha, Balsamterpentinöl, Methylethylketon, Methyisobutylketon, Methylamylketon, Isophoron, Butylacetat, 1-Methoxypropylacetat, Butylglykolacetat, Etyldiglykolacetat und N-Methylpyrrolidon (Brock, Thomas, Groteklaes, Michael, Mischke, Peter, Lehrbuch der Lacktechnologie, Curt R. Vincentz Verlag Hannover, (1998) 93ff).

10 Besonders bevorzugte nicht vernetzbare Medien (A) sind die große Klasse der Kohlenwasserstoffe, die Polyetheröle, und die Lösemittel nach DIN 55 945.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält bevorzugt 0,5 bis 90 Gew.-%, bevorzugter 1 – 40 Gew.-%, noch bevorzugter 2 – 30 Gew.-% des Mikrogels (B), bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung.

15 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält weiterhin bevorzugt 10 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugter 40 bis 97 Gew.-%, noch bevorzugter 50 bis 95 Gew.-%, weiterhin bevorzugter 60 bis 95 Gew.-% des organischen Mediums (A)).

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht bevorzugt aus dem organischen nicht vernetzbaren Medium (A) und dem Mikrogel (B) und gegebenenfalls den unten stehenden weiteren Komponenten. Die Anwesenheit von Wasser ist nicht bevorzugt, bevorzugter ist die Anwesenheit von Wasser ausgeschlossen.

20 In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich Füllstoffe, Pigmente und Additive wie Dispergierhilfsmittel, Entlüfter, Fließmittel, Verlaufsmittel, Hilfsmittel zur Untergrundbenetzung, Haftverbesserer, Anti-Absetzmittel, Hilfsmittel zur Steuerung der Untergrundbenetzung, zur Steuerung der Leitfähigkeit, Hilfsmittel zur Steuerung der Farbtonstabilität, des Glanzes und des Ausschwimmens, 30 Oxidationsinhibitoren, Stockpunktserniedriger, Hochdruckzusätze, Schaumverhütungsmittel, Demulgatoren enthalten.

Dabei lassen sich insbesondere die genannten Additive besonders gleichmäßig in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einarbeiten, was

wiedermum zur Verbesserung der daraus hergestellten Polymerzusammensetzungen führt.

Besonders geeignete Pigmente und Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die das nicht-vernetzbare Medium (A) enthalten, und daraus hergestellter Mikrogel-enthaltende Kunststoffe sind beispielsweise: anorganische und organische Pigmente, silikatische Füllstoffe wie Kaolin, Talkum, Carbonate wie Calciumcarbonat und Dolomit, Bariumsulfat,

Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, hochdisperse Kieselsäuren (gefällte und thermisch hergestellte Kieselsäuren), Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid, Glasfasern und Glasfaserprodukte (Latten, Stränge oder Mikroglaskugeln), Kohlenstofffasern, Thermoplastfasern (Polyamid, Polyester, Aramid), Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien oder auch aller anderer vorher beschriebener Gelpartikel, die einen hohen Vernetzungsgrad besitzen und Teilchengröße 5 bis 1000 nm.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 0,5 – 30 Gewichtsteile Kautschukgel (B), gegebenenfalls zusammen mit 0,1 bis 40 Gewichtsteilen Füllstoffen, und 30 – 99,5 Gewichtsteile des flüssigen nicht-vernetzbaren Mediums (A) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weitere Hilfsmittel enthalten wie Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, sowie Füllstoffaktivatoren, wie beispielsweise Trimethoxysilan, Polyethylenglykol, oder anderen, die in den beschriebenen Industrien bekannt sind.

Die Hilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich u.a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z. B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Mengen an flüssigem Medium (A).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung mittels eines Homogenisators, einer Perlmühle oder einer Dreiwalze hergestellt. Nachteilig an der Perlmühle ist der vergleichsweise eingeschränkte Viskositätsbereich (tendenziell dünne Zusammensetzungen), hohe

Reinigungsaufwand, teure Produktwechsel der verwendbaren Zusammensetzungen sowie der Abrieb von Kugeln und Mahlapparat. Besonders bevorzugt erfolgt die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mittels eines Homogenisators oder einer Dreiwalze.

- 5 Nachteilig an der Dreiwalze ist der vergleichsweise eingeschränkte Viskositätsbereich (tendenziell sehr dicke Zusammensetzungen), geringer Durchsatz und die nicht geschlossene Arbeitsweise (schlechter Arbeitsschutz). Sehr bevorzugt erfolgt die Homogenisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mittels eines Homogenisators. Der Homogenisator erlaubt es dünne und dicke Zusammensetzungen bei hohem Durchsatz zu verarbeiten (hohe Flexibilität). Produktwechsel sind vergleichsweise schnell und problemlos möglich.

Die Dispergierung der Mikrogele (B) im flüssigen Medium (A) erfolgt im Homogenisator im Homogenisierventil (s. Abb. 1).

- 15 Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Verfahren werden Agglomerate in Aggregate und/oder Primärpartikel zerteilt. Agglomerate sind physikalisch trennbare Einheiten, bei deren Dispergierung keine Änderung der Primärpartikelgröße erfolgt.

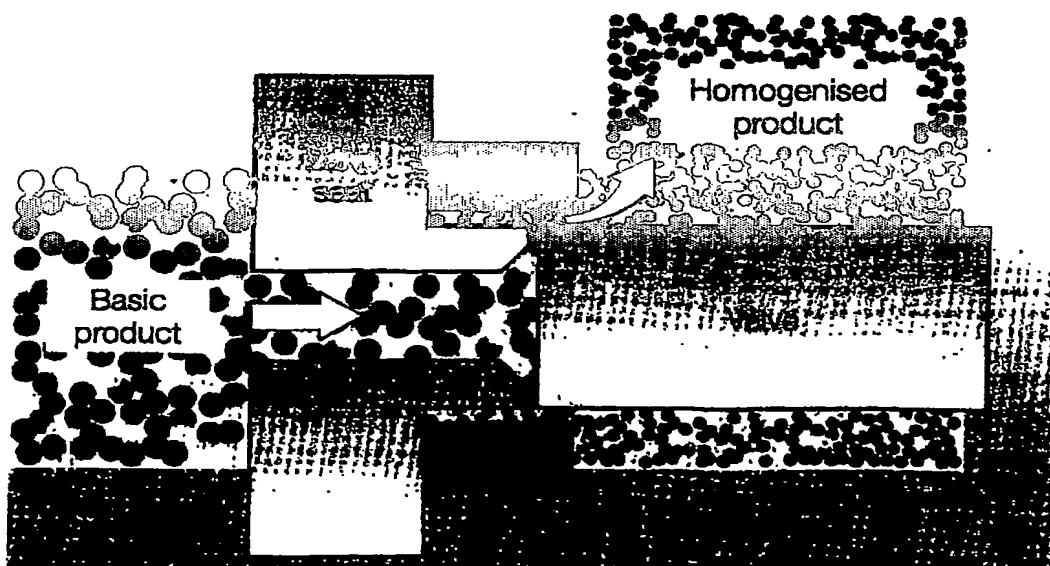


Abb. 1. Funktionsweise des Homogenisierventils.

(Darin bedeuten:

Basic product: Ausgangsprodukt,

Valve seat: Ventilsitz

Valve: Ventil

5 Homogenised product: Homogenisiertes Produkt).

Das zu homogenisierende Produkt tritt in das Homogenisierventil mit langsamer Geschwindigkeit ein und wird im Homogenisierspalt auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt. Die Dispergierung erfolgt hinter dem Spalt hauptsächlich aufgrund von Turbulenzen und Kavitation (William D. Pandolfe, 10 Peder Baekgaard, Marketing Bulletin der Fa. APV Homogeniser Group – „High-pressure homogenisers processes, product and applications“).

Die Temperatur der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beträgt bei Aufgabe in den Homogenisator zweckmäßig -40 – 140°C, vorzugsweise 20 - 80 °C.

15 Die zu homogenisierende erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird zweckmäßig bei einem Druck von 200 bis 4000 bar, bevorzugt 500 – 2000 bar, sehr bevorzugt 900 – 2000 bar im Gerät homogenisiert. Die Anzahl der Durchläufe richtet sich nach der Güte gewünschten Dispergiertgüte und kann zwischen einem und 20, bevorzugt 1 - 10 Durchgängen variieren.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen besitzen eine besonders feine Partikelverteilung, die besonders mit dem Homogenisator erreicht wird, der auch hinsichtlich der Flexibilität des Verfahrens bezüglich variierender Viskositäten der flüssigen Medien und der resultierenden Zusammensetzungen und notwendigen Temperaturen sowie der Dispergiertgüte äußerst vorteilhaft ist.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von Mikrogel-enthaltenden Polymeren bzw. Kunststoffen, wie vorstehend erläutert.

Werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in thermoplastische Polymere eingearbeitet, so stellt man völlig überraschend fest, das Mikrogel- 30 enthaltenden Polymere erhalten werden, die sich wie thermoplastische Elastomere verhalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch die daraus nach üblichen Verfahren hergestellten Formkörper und Beschichtungen.

## **Beispiele**

### **Beispiel 1**

In dem nachfolgend beschriebenen Beispiel 1 wird gezeigt, dass unter der  
5 Verwendung von Mikrogelen auf Basis von SBR erfindungsgemäße  
Zusammensetzungen, die bestimmte rheologische Charakteristika wie  
Strukturviskosität, Thixotropie und angenähert Newton'sches Fließverhalten  
zeigen, erhalten werden.

10 In der nachfolgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der Mikrogelphase  
angegeben:

|                  |       |
|------------------|-------|
| 1. T 110         | 80 %  |
| 2. Micromorph 5P | 20 %  |
| Summe            | 100 % |

15 Bei T 110 handelt es sich um hydriertes naphthenisches Öl der Nynas  
Naphthenics AB. Micromorph 5P ist ein vernetztes Kautschukgel mit einer OH-  
Zahl von 4 auf Basis von SBR der Firma RheinChemie Rheinau GmbH.  
Micromorph 5P besteht aus 40 Gew.-% Styrol, 57,5 Gew.-% Butadien und 2,5  
Gew.-% Dicumylperoxid.

20 Micromorph 1P ist ein vernetztes, oberflächenmodifiziertes Kautschukgel auf  
Basis SBR der Fa. RheinChemie Rheinau GmbH.  
Micromorph 1P besteht aus 80 Gew.-% Styrol, 12 Gew.-% Butadien, 5 Gew.-%  
Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und 3 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat  
(HEMA).

25

### **Herstellungsbeispiel 1 zu Micromorph 1P**

Mikrogel auf Basis von hydroxylmodifiziertem SBR, hergestellt durch direkte  
Emulsionspolymerisation unter Verwendung des vernetzenden Comonomers  
Ethylenglykoldimethacrylat (Micromorph 1P).

30 Es werden 325 g des Na-Salzes einer langkettigen Alkylsulfonsäure (330 g  
Mersoiat K30/95 der Bayer AG) und 235 g des Na-Salzes methylenverbrückter  
Naphthalinsulfonsäure (Baykanol PQ der Bayer AG) in 18,71 kg Wasser gelöst  
und in einem 40 l-Autoklaven vorgelegt. Der Autoklav wird 3mal evakuiert und mit  
Stickstoff beaufschlagt. Danach werden 8,82 kg Styrol, 1,32 kg Styrol, 503 g

Ethylenglykoldimethacrylat (90%ig), 314 g Hydroxyethylmethacrylat (96%) und 0,75 g Hydrochinonmonomethylether zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf 30°C aufgeheizt. Anschließend wird eine wässrige Lösung bestehend aus 170 g Wasser, 1,69 g Ethylendiamintetraessigsäure (Merck-Schuchardt), 1,35 g Eisen(II)-Sulfat\*7H<sub>2</sub>O, 3,47 g Rongalit C (Merck-Schuchardt) sowie 5,24 g Trinatriumphosphat\*12H<sub>2</sub>O zudosiert. Die Reaktion wird durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 2,8 g p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50 der Akzo-Degussa) und 10,53 g Mersolat K 30/95, gelöst in 250 g Wasser gestartet. Nach 5 Stunden Reaktionszeit aktiviert man mit einer wässrigen Lösung bestehend aus 250 g Wasser, in dem 10,53 g Mersolat K30/95 und 2,8 g p-Menthanhydroperoxid (Trigonox NT 50) gelöst sind, nach. Bei Erreichen eines Polymerisationsumsatzes von 95-99 % wird die Polymerisation durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 25,53 g Diethylhydroxylamin gelöst in 500 g Wasser, abgestoppt. Danach werden nicht umgesetzte Monomeren durch Strippen mit Wasserdampf aus dem Latex entfernt. Der Latex wird filtriert und wie im Beispiel 2 der US 6399706 mit Stabilisator versetzt, koaguliert und getrocknet.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wurde T110 vorgelegt und Micromorph 5P unter Rühren mittels Dissolver zugegeben. Die Zusammensetzung wurde viermal bei 950 bar durch den Homogenisator gegeben.

Die rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzung wurden mit einem Rheometer, MCR300, der Firma Physica bestimmt. Als Messkörper wurde ein Platte-Kegel-System, CP25-1, benutzt. Die Messungen wurden bei 20°C durchgeführt.

(Für die Zusammensetzung aus 80 % T110 und 20 % Micromorph 1P bzw. Micromorph 5P sind einige Messergebnisse in der folgenden Tabelle dargestellt).

Als Vergleich wurden die Fette Li-120H AK33, Firma Fuchs-Lubritech GmbH und E301 (15 %), Laborprodukt der Firma RheinChemie Rheinau GmbH, mitgemessen.

In der Tabelle sind die Viskositäten  $\nu'$ , die bei Scherraten von 5 s<sup>-1</sup>, 100 s<sup>-1</sup>, 1000 s<sup>-1</sup>, 3000 s<sup>-1</sup> und 0,1 s<sup>-1</sup> gemessen wurden, dargestellt. Als willkürliches Maß für die Viskositätserhöhende Wirkung von Mikrogel wurde der Quotient  $\nu'(0,1 \text{ s}^{-1})/\nu'(3000 \text{ s}^{-1})$  definiert.

Die Zusammensetzung aus 80 % T110 und 20 % Micromorph 5P, welche viermal bei 950 bar durch den Homogenisator gegeben wurde, zeigt ein vergleichbares rheologisches Verhalten wie Li-120H AK33 oder E301. Micromorph 1P zeigt dagegen in Nynas T110 keine nennenswerte Verdickung.

| Bezeichnung  | Charakteristika                                     | $\eta'$ (5 s <sup>-1</sup> )<br>[Pas] | $\eta'$ (100 s <sup>-1</sup> )<br>[Pas] | $\eta'$ (1000 s <sup>-1</sup> )<br>[Pas] | $\eta'$ (3000 s <sup>-1</sup> )<br>[Pas] | $\eta'$ (0,1 s <sup>-1</sup> )<br>[Pas] | $\eta'$ (0,1 s <sup>-1</sup> ) /<br>$\eta'$ (3000 s <sup>-1</sup> ) | Bemerkungen  |
|--------------|---|---------------------------------------|---|--|--|---|---|--|
|              |   |                                       |   |  |  |   |   |  |
| Li-120H AK33 | 0,0935 s <sup>-1</sup><br>statt 0,1 s <sup>-1</sup> | 375                                   | 23,3                                    | 3,93                                     | -  | 7950                                    | 2023  | Beispielfett<br>strukturviskos, wenig<br>thixotrop |
| E301 (15%)   | 0,15 s <sup>-1</sup> statt<br>0,1 s <sup>-1</sup>   | 83,3                                  | 14,6                                    | 6,58                                     | -  | 2420                                    | 368   | Beispielfett, in<br>Mineralöl<br>strukturviskos    |
|              |   |                                       |   |  |  |   |   |  |
| AE25648/6    | M. 5P <sup>1)</sup> / 1x950<br>bar                  | 11,9                                  | 5,38                                    | 3,82                                     | 2,44                                     | 2150                                    | 583   | strukturviskos                                     |
| AE25648/6    | M. 5P <sup>1)</sup> / 2x950<br>bar                  | 19,6                                  | 5,98                                    | 3,58                                     | 2,34                                     | 1750                                    | 489   | strukturviskos                                     |
| AE25648/8    | M. 5P <sup>1)</sup> / 3x950<br>bar                  | 32,5                                  | 8,81                                    | 3,56                                     | 2,36                                     | 1580                                    | 444   | strukturviskos                                     |
| AE25648/6    | M. 5P <sup>1)</sup> / 4x950<br>bar                  | 56,9                                  | 7,65                                    | 3,62                                     | 2,40                                     | 1720                                    | 475   | strukturviskos, wenig<br>thixotrop                 |
|              |   |                                       |   |  |  |   |   |  |
| AE25648/5    | M. 1P <sup>2)</sup> / 1x950<br>bar                  | 1,81                                  | 1,42                                    | 1,24                                     | 1,11                                     | 5,9                                     | 4,8   | fast newtonsch'sches<br>Fließverhalten             |
| AE25648/5    | M. 1P <sup>2)</sup> / 2x950<br>bar                  | 2,31                                  | 1,77                                    | 1,34                                     | 1,20                                     | 1,89                                    | 1,5   | fast newtonsch'sches<br>Fließverhalten             |
| AE25648/5    | M. 1P <sup>2)</sup> / 3x950<br>bar                  | 3,93                                  | 2,01                                    | 1,42                                     | 1,25                                     | 1,72                                    | 1,2   | leicht thixotrop                                   |
| AE25648/5    | M. 1P <sup>2)</sup> / 4x950<br>bar                  | 9,34                                  | 2,80                                    | 1,71                                     | 1,46                                     | 3,27                                    | 1,9   | thixotrop  |

1) Micromorph 5P  
2) Micromorph 1P

Die gemessenen Werte zeigen eine Verdickung, die bei geeigneter Wahl der Mikrogel/Schmierstoff-Kombination für die Herstellung von Schmierfetten geeignet ist.

Darüber hinaus können mit Mikrogelen in den beschriebenen flüssigen Medien rheologische Eigenschaften gesteuert werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind insbesondere interessant als Verdickungsmittel, als Ablauf- und Absetzverhinderungsmittel sowie als rheologisches Additiv.

5 Die beschriebenen Zusammensetzungen können vorteilhaft verwendet werden in Schmierfetten, Lacken und Farben, Klebstoffen, Gummi und Gelcoats.

Die in Beispiel 1 hergestellten Zusammensetzungen können besonders vorteilhaft in Schmierfetten verwendet werden. Sie führen dort zu besonders günstigen Eigenschaften wie einer hohen Strukturviskosität.

10

## **MIKROGELE IN NICHT-VERNETZBAREN ORGANISCHEN MEDIEN**

### **ZUSAMMENFASSUNG**

- 5 Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die ein spezifisches nicht-vernetzbares Medium und mindestens ein Mikrogel aufweist, Verfahren zu ihrer Herstellung, Verwendungen der Zusammensetzungen, und daraus hergestellte Mikrogel-enhaltende Polymere, Kautschuke, Schmierstoffe, Beschichtungen etc.